

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10168143 A**

(43) Date of publication of application: **23.06.98**

(51) Int. Cl

C08F299/00

G03F 7/027

G03F 7/038

H05K 3/18

H05K 3/28

H05K 3/46

(21) Application number: **08346565**

(22) Date of filing: **11.12.96**

(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **YOKOSHIMA MINORU
OKUBO TETSUO
SASAHARA KAZUNORI**

**(54) RESIN COMPOSITION, RESIST INK
COMPOSITION AND ITS CURED PRODUCT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition, developable with a dilute aqueous solution of an alkali and capable of providing a resist ink composition excellent in adhesion, solder heat resistance, flexibility, electroless gold plating resistance, etc., after curing by including a specific unsaturated group-containing polycarboxylic acid resin therein.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) an

unsaturated group- containing polycarboxylic acid resin prepared by reacting (A₁) a polybutadiene resin containing epoxy groups with (A₂) an unsaturated group-containing monocarboxylic acid (e.g. acrylic acid) and then reacting the resultant reactional product with (A₃) a polybasic acid anhydride (e.g. succinic anhydride) (e.g. the one having 50-150mgKOH/g acid value), (B) a photopolymerization initiator and (C) a diluent. For example, the respective amounts of the components are 10-80wt.% component A, 0.5-20wt.% component B and 5-80wt.% component C in the composition.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168143

(43) 公開日 平成10年(1998) 6 月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 299/00		C 0 8 F 299/00
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027 5 1 5
7/038		7/038
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18 D
3/28		3/28 D
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-346565

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 12 月 11 日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目 11 番 2 号

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32

(72) 発明者 大久保 哲男

山口県宇部市大字中野開作92

(72) 発明者 笹原 数則

山口県下関市長府印内町11-15-401

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、レジストインキ組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】硬化物が耐屈曲性、耐折性、無電解金メッキ耐性、表面絶縁性等に優れた樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】特定の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) 、光重合開始剤 (B) 及び希釈剤 (C) を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ基を含有するポリブタジエン樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)の反応物(I)と多塩基酸無水物(c)の反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、光重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】請求項1で記載の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、光重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有することを特徴とするレジストインキ組成物。

【請求項3】請求項1又は2に記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板製造の再、ソルダーレジスト、無電解メッキレジストやビルドアップ用絶縁材料等に使用できる希アルカリ水溶液で現像が可能でその硬化物は、密着性、フレキシ性、半田耐熱性、無電解金メッキ耐性、電気絶縁特性等に優れたレジストインキ組成物に適した樹脂組成物およびその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、省資源、省エネルギー、作業性向上、生産性向上などの理由により各種分野において紫外線硬化型組成物が用いられている。プリント配線基板加工分野においても同様の理由によりソルダーレジストインキ、マーキングインキなどの種々のインキが従来の熱硬化型組成物から紫外線硬化型組成物へと移行した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プリント配線基板のレジストパターン形成法には、スクリーン印刷法が多く用いられてきたが、かかるスクリーン印刷法によるときには、多くの場合、印刷時のブリード、にじみ、或は、ダレといった現象が発生し、これがために最近のプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応しきれなくなっている。

【0004】こうした課題を解決するために、ドライフィルム型のフォトレジストや液状フォトルダーレジストが開発されてきている。ドライフィルム型のフォトレジストの場合、熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、また高価格であるなどの問題がある。一方、液状フォトルダーレジストとしては、例えば特公平1-54390号公報には、ノボラック型エポキシ樹脂にアルカリ酸を反応させ、次いで多塩基酸無水物を反応させた物質を主体とするソルダーレジストインキ組成物が提案されている。しかしながら最近のより高密度、小型、薄型化のためのレジストに対する要求される性能としてのフレキシ性、無電解金メッキ耐性等に対しては不十分であり問題である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課

題を解決するため鋭意研究した結果、希アルカリ性水溶液で現像ができ、その硬化皮膜の密着性、半田耐熱性、フレキシ性、無電解金メッキ耐性、等に優れたレジストインキ組成物に適した樹脂組成物及びその硬化物を提供することに成功した。

【0006】即ち、本発明は、エポキシ基を含有するポリブタジエン樹脂(a)の不飽和基含有モノカルボン酸(b)の反応物(I)と多塩基酸無水物(c)の反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、光重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有することを特徴とする樹脂組成物、レジストインキ組成物及びその硬化物に関する。

【0007】本発明に用いる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)は、エポキシ基を含有するポリブタジエン樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)を反応させ、次いでこの反応物(I)と多塩基酸無水物(c)を反応させることにより得ることができる。

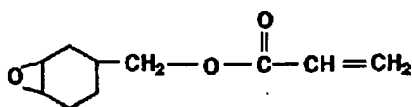
【0008】エポキシ基を含有するポリブタジエン樹脂(a)の具体例としては、例えば、旭電化工業(株)製、BF-1000、日本石油化学(株)製、E-700-6.5、E-1000-3.5、E-1000-8、E-1800-6.5、E-2000-6.5等を挙げることができる。

【0009】次に、前記、不飽和基含有モノカルボン酸(b)の具体例としては、例えばアクリル酸、アクリル酸の2量体、メタクリル酸、β-スチリルアクリル酸、β-フリフリルアクリル酸、クロトン酸、α-シアノ桂皮酸、桂皮酸および飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物である半エステル類、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等の飽和および不飽和二塩基酸無水物とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレートの1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類等を等モルで反応させて得られた半エステルあるいは、飽和または不飽和二塩基酸(例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等。)と不飽和基含有モノグリシジル化合物(例えば、

グリシジル(メタ)アクリレート、

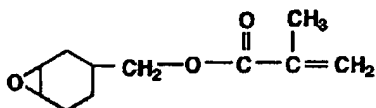
【0010】

【化1】



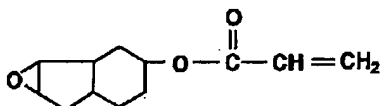
【0011】

【化2】



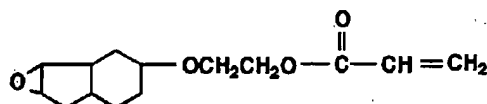
【0012】

【化3】



【0013】

【化4】



【0014】等。)を等モル比で反応させて得られる半エステル等を単独または混合して用いることができる。特に好ましくは、アクリル酸等である。

【0015】前記、ポリブタジエン樹脂(a)と前記、不飽和基含有モノカルボン酸(c)の反応は、ポリブタジエン樹脂(a)のエポキシ基の1当量に対して、不飽和基含有モノカルボン酸(b)の総量として約0.2~1.3モルとなる比で反応させるのが好ましく、特に好ましくは約0.4~1.1モルとなる比で反応させることができる。

【0016】反応時に、希釈剤として、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどのエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類又は、カルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキ

サ(メタ)アクリレート等の反応性単量体類を使用するのが好ましい。更に、反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~10重量%である。反応中の重合を防止するために重合防止剤(例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01~1重量%である。反応温度は、好ましくは60~150℃である。又、反応時間は好ましくは、5~60時間である。次に、このようにして得られた反応物(I)と多塩基酸無水物(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等)を反応温度60~150℃で、1~10時間反応させることにより不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)を得ることができる。

【0017】本発明に使用する不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の酸価(mg KOH/g)は、50~150(mg KOH/g)が好ましく、特に好ましくは80~120(mg KOH/g)である。

【0018】本発明の組成物に含まれる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の量は、組成物中10~80重量%が好ましく、特に15~60重量%が好ましい。

【0019】次に光重合開始剤(B)の具体例としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノ

ン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド等があり、単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。さらに、係る光重合開始剤(B)は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類の様な光増感剤を単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

【0020】好ましい組合せは、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア907)と2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬(株)製、カヤキュア-D E T X)や2-イソプロピルチオキサントン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイドとの組合せ等である。

【0021】光重合開始剤(B)の使用割合は、本発明の組成物中、0.5~20重量%が好ましく、特に好ましくは1~10重量%である。

【0022】次に希釈剤(C)の具体例としては、例えば有機溶剤および/または光重合性モノマーが使用できる。有機溶剤の代表的なものとしては、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビールアセテート等のエステル類、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等を挙げることができる。

【0023】一方、光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート類、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アク

リレート類、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又は、これらのエチレンオキシサイドあるいはプロピレンオキシサイド付加物の多価(メタ)アクリレート類、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ(メタ)アクリレート等のフェノール類のエチレンオキシサイドあるいはプロピレンオキシサイド付加物の(メタ)アクリレート類、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート類、及びメラミン(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0024】前記の希釈剤(C)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる希釈剤(C)の量は組成物中、5~80重量%が好ましく、特に好ましくは10~70重量%である。

【0025】前記、希釈剤(C)の使用目的は、光重合性モノマーの場合は、(A)成分を希釈し、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するものであり、有機溶剤の場合は、(A)成分を溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで乾燥させることにより造膜せしめるためである。従って用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0026】本発明では更に硬化成分(D)を使用することができる。硬化成分としては、不飽和二重結合を有しないものでそれ自身が熱や紫外線等によって硬化するものや、本発明の組成物中の主成分である(A)成分の水酸基やカルボキシル基等と熱や紫外線等で反応するものでも良い。具体的には、例えば、1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(例えば、油化シェル(株)製、エビコート1009、1031、大日本インキ化学工業(株)製、エビクロンN-3050、N-7050、ダウケミカル社製、DER-642U、DER-673MF等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、東都化成(株)製、ST-2004、ST-2007等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、東都化成(株)製、YDF-2004、YDF-2007等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、坂本薬品工業(株)製、SR-BBS、SR-TBA-400、東都化成(株)製、YDB-600、YDB-715等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製、EPPN-201、EOCN-103、EOCN-1020、BREN等のノボラック型エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業(株)製、エビクロンN-880等のビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、油化シェル(株)製、YL-931、YL-933等のアミノ基含有エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業(株)製、エ

ビクロンTSR-601等のゴム変性エポキシ樹脂、日本化薬(株)製、EBPS-200、大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンEXA-1514等のビスフェノールS型エポキシ樹脂、日本油脂(株)製、ブレンマーDGT等のジグリシジルテレフタレート、日産化学(株)製、TEPIC等のトリグリシジルイソシアネート、油化シェル(株)製、YX-4000等のビスヒレノール型エポキシ樹脂、油化シェル(株)製、YL-6056等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021等の脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。)、メラミン誘導体(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等。)、尿素化合物(例えば、ジメチロール尿素等。)、ビスフェノールA系化合物(例えば、テトラメチロール・ビスフェノールA等。)、オキサゾリン化合物等を挙げることができる。

【0027】前記硬化成分(D)の使用目的は、密着性、耐熱性、耐メッキ性等のソルダーレジストとしての諸特性を向上させるものである。

【0028】前記の硬化成分(D)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる硬化成分(D)の量は組成成分中、0~50重量%が好ましく、特に好ましくは3~45重量%である。

【0029】前記硬化成分(D)の中でエポキシ化合物を使用する場合には、密着性、耐薬品、耐熱性等の特性をより一層向上するためにエポキシ樹脂硬化剤を併用することが好ましい。このようなエポキシ樹脂硬化剤と具体例としては、例えば、四国化成工業(株)製、2MZ、2E4MZ、C₁₁Z、C₁₇Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C₁₁Z-CN、2PN-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C₁₁Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等のイミダゾール誘導体：アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類：ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類：これらの有機酸塩および/またはエポキシアダクト：三フッ化ホウ素のアミン錯体：エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体類：トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メチル)メラミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類：ポリビ

ニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類：トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類：トリ-n-ブチル(2,5-ジヒドロキシフェニル)ホスホニウムプロマイド、ヘキサシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類：ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類：前記多塩基酸無水物：ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,4,6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・ガイギー社製、イルガキュア-261、旭電化(株)製、オプトマーSP-170等の光カチオン重合触媒：スチレン-無水マレイン酸樹脂：フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物等の公知慣用の硬化剤類あるいは硬化促進剤類を単独または2種以上混合して用いる。エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、前記エポキシ化合物100重量部に対して、0.01~25重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~15重量部である。

【0030】本発明の組成物は、更に、密着性、硬度などの特性を向上する目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸アルミニウム、雲母粉等の公知慣用の無機充填剤が使用できる。その使用量は、本発明の組成物中の0~60重量%が好ましく、特に好ましくは5~40重量%である。

【0031】更に、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン、グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tret-ブチルカテコール、プロガロール、フェノチアジン等の公知慣用の重合禁止剤、アスベスト、オルベン、ベントン、モンモリロナイト等の公知慣用の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および/または、レベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリーゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

【0032】又、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類等の公知慣用のバインダー樹脂およびポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポ

キシ(メタ)アクリレート等の光重合性オリゴマー類もゾルゲルレジストとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。

【0033】本発明の組成物は、各配合成分を好ましくは前記の割合で配合し、ロールミル等で均一に混合することにより得られる。

【0034】本発明の樹脂組成物は、プリント配線基板の製造に使用されるレジストインキ組成物に好ましく用いられるが、その他に、絶縁塗料、印刷インキ、コーティング剤、接着剤等にも使用することができる。

【0035】本発明のレジストインキ組成物は、例えば、次のようにして硬化し、硬化物を得る。即ち、プリント配線板に、スクリーン印刷、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により10～160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60～110℃で乾燥させた後、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ(又は、接触しない状態で塗膜の上に置く。)次いで紫外線を照射し未露光部分を希アルカリ水溶液(例えば、1～20%Na₂CO₃水溶液等)で溶解除去(現像)した後、更に諸物性の向上のために、紫外線照射および/または加熱(例えば、100～200℃で0.5～1.0時間)によって十分な硬化を行ない硬化皮膜を得る。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例により更に具体的に、説明する。なお、合成例及び実施例中の部は、重量部である。

【0037】(不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の合成例)

合成例1

エポキシ化ポリブタジエン樹脂(旭電化工業(株)製、BF-1000エポキシ当量200)2000部、アクリル酸720部、メチルヒドロキノン1.9部、カルビトールアセテート1124.8部及びソルベントナフサ482.1部を仕込み、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を60℃で昇温し、トリフェニルフォスフィン11.6部を仕込み、98℃に加熱し、約32時間反応し、酸価が0.5(mg KOH/g)の反応物を得た。次に、これに、テトラヒドロ無水フタル酸1015.9部を仕込み、95℃で7時間反応し、固形分酸価(mg KOH/g)100の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-1)を得た。生成物の粘度は、200ポイズ(25℃)であった。

【0038】合成例2

エポキシ化ポリブタジエン樹脂(旭電化工業(株)製、BF-1000、エポキシ当量200)2000部、アクリル酸720部、メチルヒドロキノン1.9部、カルビトールアセテート1089部及びソルベントナフサ466.9部を仕込み、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を60℃まで昇温し、トリフェニルフォスフ

イン11.6部を仕込み、98℃に加熱し、約32時間反応し、酸価が0.5(mg KOH/g)の反応物を得た。次に、これにヘキサヒドロ無水フタル酸897部を仕込み、95℃で7時間反応し、固形分酸価(mg KOH/g)90の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-2)を得た。生成物の粘度は、185ポイズ(25℃)であった。

【0039】合成例3(比較例)

クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、EOCN-104S、軟化点92℃、エポキシ当量220)2200部、アクリル酸720部、メチルヒドロキノン4.5部、カルビトールアセテート1107部及びソルベントナフサ475部を仕込み、90℃に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を60℃に冷却し、トリフェニルフォスフィン13.5部を仕込み、98℃に加熱し、約32時間反応し、酸価が0.5(mg KOH/g)の反応物を得た。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸1091.6部、カルビトールアセテート411部及びソルベントナフサ176.8部を仕込み、95℃で7時間反応し、固形分酸価(mg KOH/g)100の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を得た。

【0040】実施例1、2 比較例1

表1に示す配合組成(数値は、重量部である。)に従ってレジストインキ組成物を調製した。これをスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて20～30 μ mの厚さになるように、パターン形成されている銅張ポリイミドフィルム基板(銅厚/12 μ m・ポリイミドフィルム厚/25 μ m)に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器で30分間、乾燥し、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜の上に密着させないようにして置き、紫外線露光装置を用いて、紫外線を照射した。次いで1.5%Na₂CO₃水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。得られたものの(現像性)について、後述のとおり評価した。

【0041】その後、150℃の熱風乾燥器で40分、加熱、硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片について後述のとおり、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐屈曲性、耐折性、電気絶縁性の試験を行なった。それらの結果を表1に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりであった。

【0042】(現像性)下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

△・・・現像時、わずかに残渣のあるもの。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0043】(密着性)JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100ヶ作りセロテープによりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観

察し、次の基準で評価した。

○・・・100/100で剥れないもの。

△・・・50/100～90/100。

×・・・0/100～50/100。

(鉛筆硬度) JIS K5400に準じて評価を行った。

(耐屈曲性) JIS K5400に準じて行った。試験片を用いて、心棒の直径は2mmとし、クラック発生の有無を観察した。

(耐折性) JIS C5016に準じて行った。折り曲げ面の曲率半径は0.38mmとし、クラックが入るまでの折り曲げ回数を測定した。

(耐溶剤性) 試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの。

(無電解金メッキ耐性) パターン形成されている銅ポリイミドフィルム、配線基板の銅面を石井表記(株)製、砥粒No. 270を使用してジェットスクラブ研磨により表面処理し、水洗乾燥したものを用いて、前記と同様に、塗布→乾燥→露光→現像→加熱し試験片を得た。この試験片を用いて下記の工程のように無電解金メッキを行ない、その試験片について外観の変化及びセロテープを用いたピーリング試験を行ないレジストの剥離状態を判定した。

○・・・外観変化もなく、レジストの剥離も全くない。

△・・・外観の変化はないが、レジストにわずかに剥れがある。

×・・・レジストの浮きが見られ、メッキ潜りが認められ、ピーリング試験でレジストの剥れが大きい。

【0044】無電解金メッキ工程

脱脂

・試験片を30℃の酸性脱脂液((株)日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20%V_ol水溶液)に3分間、浸漬。

【0045】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0046】ソフトエッチ

・14.3%wt、過硫酸アンモン水溶液に室温で試験片を3分間、浸漬。

【0047】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0048】酸浸漬

・10%V_ol、硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

【0049】水洗

・流水中に試験片を浸漬、30秒～1分間。

【0050】触媒付与

・試験片を30℃の触媒液((株)メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10%V_ol、水溶液)に7分間、浸漬。

【0051】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0052】無電解ニッケルメッキ

・試験片を85℃、pH=4.6のニッケルメッキ液((株)メルテックス製、メルプレートNi-865M、20%V_ol、水溶液)に20分間、浸漬。

【0053】酸浸漬

・10%V_ol、硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

【0054】水洗

・流水中に試験片を浸漬、30秒～1分間。

【0055】無電解金メッキ

・試験片を95℃、pH=6の金メッキ液((株)メルテックス製、オウロレクトロレス UP 15%V_ol、シアン化金カリウム3%V_ol、水溶液)に10分間、浸漬。

【0056】水洗

・流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0057】湯洗

・60℃の温水に試験片を浸漬、3分間十分に水洗後、水を良くきり乾燥し無電解金メッキした試験片を得る。

(表面絶縁抵抗) IPC-840B-25のテストパターン基板上に塗布した供試体を90℃、95%RHの雰囲気中に500時間放置し、その塗膜の表面絶縁抵抗をJIS-Z-3197に準じて測定した。

(耐熱性) 試験片にロジン系フラックスを塗布し、260℃の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した室温まで放冷した後、セロテープによりピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの。

【0058】

【表1】

表1

	実施例	比較例
	1	2
合成例1で得た不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-1)	64	1

合成例2で得た不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-2)	64		
合成例3で得た不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-3)	69		
イルガキュア907 *1	3.0	3.0	3.0
KAYACURE DETX-S *2	0.5	0.5	0.5
KAYACURE BMS *3	1.0	1.0	1.0
KAYARAD DPHA *4	3.5	3.5	3.5
R-1415-1 *5	10.0	10.0	10.0
ジシアンジアミド(エポキシ硬化剤)	0.5	0.5	0.5
シリカ(無機充填剤)	10.0	10.0	10.0
フタロシアニングリーン(顔料)	0.5	0.5	0.5
アエロジル #200 *6	1.0	1.0	1.0
モダフロー *7	1.0	1.0	1.0
現像性	○	○	○
密着性	○	○	○
鉛筆硬度	3H	3H	6H
耐屈曲性	クラック発生	クラック発生	クラック発生
耐折性	1000回以上	1000回以上	1回
耐溶剤性	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	△
表面絶縁抵抗(Ω)	3.3×10^{13}	3.3×10^{13}	5.6×10^{11}
解熱性	○	○	○

【0059】注) *1) イルガキュア907:チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノー-1-プロパン。

【0060】*2) KAYACURE DETX-S:日本化薬(株)製、光重合開始剤、2,4-ジエチルチオキサントン。

*3) KAYACURE BMS:日本化薬(株)製、光重合開始剤4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルサルファイド。

*5) R-1415-1:エー・シー・アール(株)製、ゴム変性エポキシ樹脂。

【0061】*4) KAYARAD DPHA:日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

*6) アエロジル#200:日本アエロジル(株)

製、無水シリカ。

*7) モダフロー:モンサント(株)製、レベリンク剤。

【0062】表1の評価結果から明らかなように、本発明のレジストインキ組成物及びその硬化物は、現像性が良好で、その硬化物は、耐屈曲性、耐折性、無電解金メッキ耐性、表面絶縁性等に優れていることは明らかである。

【0063】

【発明の効果】本発明のレジストインキ組成物は、パターンを形成したフィルムを通した選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、現像性が良好で、得られた硬化物が耐屈曲性、耐折性、無電解金メッキ耐性、表面絶縁性等に優れており、特に、フレキシブルプリント配線板用のレジストインキ組成物に適している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 3/46

識別記号

FI

H05K 3/46

T